

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/072501 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/58** (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; Bienertstrasse 15, 01187 Dresden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00905 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2002 (11.03.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 12 457.0 12. März 2001 (12.03.2001) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR FESTKÖRPER-UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Helmholtzstrasse 20, 01069 Dresden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÜMBEL, Andreas** [DE/DE]; Gaustrasse 13, 55116 Mainz (DE). **ECKERT, Jürgen** [DE/DE]; Tichatscheckstrasse 50, 01139 Dresden (DE). **SCHULTZ, Ludwig** [DE/DE]; Am Sportplatz 12, 01474 Dresden (DE). **BARTUSCH, Birgit** [DE/DE]; Gudehusstrasse 56, 01237 Dresden (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **MgB₂ BASED POWDER FOR THE PRODUCTION OF SUPER CONDUCTORS, METHOD FOR THE USE AND PRODUCTION THEREOF**(54) Bezeichnung: **PULVER AUF MgB₂-BASIS FÜR DIE HERSTELLUNG VON SUPRALEITERN, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND ANWENDUNG**

(57) Abstract: The invention relates to an MgB₂ based powder for the production of superconductors, having high reactivity which can be sintered at visibly lower temperatures and which can be compacted in large high density samples having a high superconductive transition temperature and a high critical current. The aim of the invention is achieved by virtue of the fact that the powder is a mechanical alloy powder, whose particles have an average size of $d < 250 \mu\text{m}$ and a substructure consisting of nanocrystalline grains whereby the dimensions thereof are $< 100 \text{ nm}$. The inventive powder can also contain additional chemical elements in the crystal grating of the MgB₂-power particles. In order to produce said inventive, a powder mixture comprising Mg-powder particles and B-powder particles powder is reduced by metal alloying optionally in the presence of additional chemical elements until an average particle size of $< 250 \mu\text{m}$ is achieved and a powder particle substructure comprising nanocrystalline grains measuring $< 100 \text{ nm}$ is formed.

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Pulver auf MgB₂-Basis zur Herstellung von Supraleitern zu schaffen, das eine hohe Reaktivität aufweist, so dass es bei deutlich niedrigeren Temperaturen gesintert und zu massiven Proben mit hoher Dichte, einer hohen supraleitenden Sprungtemperatur und einem hohen kritischen Strom kompaktiert werden kann. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Pulver ein mechanisch legiertes Pulver ist, dessen Pulverteilchen eine mittlere Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und eine Substruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, besitzen. Erfindungsgemäß können dabei im Kristallgitter der MgB₂-Pulverteilchen weitere chemische Elemente enthalten sein. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers wird eine Pulvermischung, bestehend aus Mg-Pulverteilchen und B-Pulverteilchen gegebenenfalls im Beisein weiterer chemischer Elemente, bis zum Erreichen einer mittleren Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und der Bildung einer Pulverteilchenstruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, mittels mechanischem Legieren zerkleinert.

WO 02/072501 A2

5 PULVER AUF MgB_2 -BASIS FÜR DIE HERSTELLUNG VON
SUPRALEITERN, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND
ANWENDUNG

Technisches Gebiet

10

Die Erfindung betrifft ein Pulver auf MgB_2 -Basis zur Herstellung von Supraleitern, Verfahren zu dessen Herstellung und Anwendung.

15

Stand der Technik

Es ist bereits bekannt, dass die binäre Legierung MgB_2 im Temperaturbereich von $T_c = 38 \text{ K}$ bis 40 K supraleitend ist (J.Nagamatsu et al., Nature vol. 410 (2001), 63-64). Hierbei
20 wurde eine Pulvermischung, bestehend aus Mg-Pulver und B-Pulver, zunächst kaltverpresst. Diese Formkörper wurden anschließend durch heissisostatisches Pressen oder Sintern zu Massivkörpern weiterverarbeitet.

25 Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass zum heissisostatischen Pressen hohe Drücke notwendig sind um dichte Proben zu erhalten und das Abdampfen von Mg zu verhindern, wodurch es zu einer Stöchiometrieverschiebung und ungünstigen supraleitenden Eigenschaften kommt. Auch kommt es
30 beim Sintern konventioneller Pulver zu einer starken Volumenzunahme bei der Phasenbildung, und daher zu Rissen im Massivkörper. Beim Sintern wird weiterhin die Korngröße wesentlich durch die Wahl der Wärmebehandlung bestimmt, wobei sich nur Körner der gewünschten Phase mit Mikrometergröße und
35 niedrigen kritischen Strömen bilden lassen. Die gesinterten

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

2

Proben sind meist sehr spröde und besitzen nur eine geringe Dichte.

Es wurde auch schon ein supraleitender MgB_2 -Draht hergestellt, indem in einer Quarzampulle ein Bor-Draht bei Anwesenheit von Mg-Pulver wärmebehandelt wurde, wobei Mg in den Bor-Draht eindiffundiert (Canfield et al. Superconductivity in dense MgB_2 wires, Cond. Mat., to be publ. cond-mat Homepage vom 15.02.01: cond-mat/0102289). Eine derartige Verfahrensweise ist für die Herstellung von technischen Supraleitern jedoch nicht geeignet.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Pulver auf MgB_2 -Basis zur Herstellung von Supraleitern zu schaffen, das eine hohe Reaktivität aufweist, so dass es bei deutlich niedrigeren Temperaturen gesintert und zu massiven Proben mit hoher Dichte, einer hohen supraleitenden Sprungtemperatur und einem hohen kritischen Strom kompaktiert werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Pulver ein mechanisch legiertes Pulver ist, dessen Pulverteilchen eine mittlere Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und eine Substruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, besitzen.

Dabei können gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung im Kristallgitter der Pulverteilchen die chemischen Elemente H, Li, Na, Be, Mg, B, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, O, P, As, Sb, Bi, F, Cl, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Ag, Cu, Au, Ni, Co, Pd, Pt, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os und/oder Ru enthalten sein.

35

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers wird eine Pulvermischung, bestehend aus Mg-Pulverteilchen und B-Pulverteilchen, bis zum Erreichen einer mittleren Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und der Bildung einer Pulverteilchensubstruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, mittels mechanischem Legieren zerkleinert.

Zur Herstellung des oben genannten MgB_2 -Pulvers, bei dem im Kristallgitter weitere chemische Elemente enthalten sein sollen, werden Mg-Pulverteilchen und Bor-Pulverteilchen mit einem Zusatz von bis zu 20 Atomprozent Pulverteilchen der chemischen Elemente Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Ag, Cu, Au, Ni, Co, Pd, Pt, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os und/oder Ru und/oder Pulverteilchen von Oxiden, Karbiden, Nitriden und/oder deren Mischkristalle bis zum Erreichen einer mittleren Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und der Bildung einer Pulverteilchensubstruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, mittels mechanischem Legieren zerkleinert.

Das mechanische Legieren kann unter Schutzgas oder in Luft und/oder unter Anwesenheit der gasförmigen Elemente H, N, O und/oder F durchgeführt werden.

Nach dem mechanischen Legieren wird im Falle des Vorliegens eines nur partiell legierten Pulvers das Pulver einer Wärmebehandlung unterworfen.

Für die Wärmebehandlung wird eine Temperatur gewählt, die mindestens 200 K unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab liegt.

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

4

Das Pulver wird in vollständig oder nur partiell legierter Ausführung zur Herstellung von hochtemperatursupraleitenden Massivkörpern verwendet, wobei das Pulver zu Massivkörpern verpresst und diese danach gesintert werden. Dabei wird beim Verpressen im Falle des Einsatzes eines nur partiell legierten Pulvers die Temperatur mindestens 200 K unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab gewählt.

10

Das Pulver kann auch in vorteilhafter Weise in vollständig oder nur partiell legierter Ausführung als Ausgangspulver für die Pulver-im-Rohr-Technologie zur Herstellung von hochtemperatursupraleitenden Drähten und Bändern eingesetzt werden. Dabei wird im Falle des Einsatzes eines nur partiell legierten Pulvers die im Herstellungsprozess übliche Wärmebehandlung zur Bildung der supraleitenden Phase bei einer Temperatur durchgeführt, die mindestens 200 K unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab liegt.

15

20

25

Die Wärmebehandlung beziehungsweise das Verpressen werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 300°C und 900°C durchgeführt.

30

Eingeschlossen in die Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers oder der daraus hergestellten Massivkörper als Ausgangs- oder Einsatzmaterial zur Herstellung von Einkristallen, Drähten und Bändern oder als Targetmaterial bei der Abscheidung von Schichten.

Die Erfindung zeichnet sich durch folgende wesentliche Vorteile aus:

35

WO 02/07250 I

Erfindungsgemäß erfolgt die Phasenbildung entweder vollständig als Festkörperreaktion bei tiefen Temperaturen oder durch das Anlassen von nanokristallinem Sekundärpulver, das wesentlich reaktiver ist, als kommerziell erhältliches Element- und MgB_2 -Pulver.

Vorteilhaft ist, dass bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers kein selektives Abdampfen der Einzelkomponenten erfolgt und dass die Stöchiometrie sowie der Volumenanteil von reagierter Phase mit AlB_2 -Struktur lassen sich exakt einstellen lassen.

Das erfindungsgemäße Pulver ermöglicht eine einzigartige nanokristalline Mikrostruktur, vergleichbar mit der von Schichten.

Die Phasenbildung in partiell reagiertem Pulver kann durch zusätzliches Tempern bei Temperaturen deutlich unterhalb der beim Stand der Technik angewandten Temperaturen erfolgen.

Das Pulver und die daraus herstellbaren supraleitenden Massivkörper weisen bei vergleichbarer supraleitender Übergangstemperatur von $T_c \sim 39 \text{ K}$ eine bessere Probenhomogenität auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Massivkörper sind einfach herstellbar und besitzen im Vergleich zu Sinterproben eine höhere Dichte von ca. 85% bis 90% und sind weniger spröde. Sie lassen sich problemlos schleifen, polieren oder sägen.

Die so hergestellten Massivkörper weisen auch ein besseres Pinningverhalten auf und besitzen eine bessere Stromtragfähigkeit.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten Massivkörpern wird im

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

6

Vergleich zu konventionellen gesinterten Massivproben in vorteilhafter Weise eine Verschiebung der Irreversibilitätslinie H_{irr} zu höheren Magnetfeldern erreicht, vor allem bei niedrigeren Temperaturen, bei vergleichbarem H_{c2} . Die starke Verschiebung von H_{irr} zu höheren Magnetfeldern resultiert in einer geringeren Separation von H_{irr} und H_{c2} und führt zu einem stärkeren Pinningverhalten, das wesentlich besser ist, als bei konventionellen Massivproben und im Bereich dünner Schichten mit c-Achsen Texturierung.

10

Das erfindungsgemäße Pulver lässt sich auch sehr gut für die Pulver-im-Rohr-Technologie einsetzen und ermöglicht dabei gute Umformbedingungen beim Strangpressen und Drahtziehen.

15

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung ist nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

20 Beispiel 1

Handelsübliches kristallines Mg- und amorphes Borphpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von 1:2 (Atom-%) gemischt und in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 20 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht. Bei Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wurde ersichtlich, dass die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

35

1. nanokristallines Mg
2. nanokristallines MgB_2
3. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur als amorpher Untergrund erkennbar
- 5 4. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1%.

Der Volumenanteil von Mg ist etwa 3 mal so hoch wie der Volumenanteil von MgB_2 .

10

Das erhaltene Pulver wurde anschließend in einem Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Dabei war eine starke exotherme Reaktion erkennbar, die von der Bildung der MgB_2 -Phase
15 verursacht wird und bereits unterhalb von 973 K abgeschlossen ist. Die komplette Umwandlung in die MgB_2 -Phase wurde bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der Wärmebehandlung.

20 Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei
25 entsteht nahezu phasenreines MgB_2 . Der Phasenanteil von MgB_2 liegt im Bereich von >96 vol.%. Daneben liegen etwa 3 vol.% MgO und WC-Mahlabrieb in der Größenordnung von etwa 1 vol.% vor.

30 Die erzielte Dichte beträgt ca. 85% der theoretischen Dichte von MgB_2 . Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 34,5 K bis 37 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von
35 ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 Tesla auf und die Irreversibilitätslinie $H_{irr}(T)$ ist in Richtung höherer Felder

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

8

verschoben, d.h. $H_{irr}(T) \sim 0,8 H_{c2}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{irr}(T) \sim 0,5 H_{c2}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

5 Beispiel 2

Handelsübliches kristallines Mg- und amorphes Borpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von 1:2 (Atom-%) gemischt und in einer
10 Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 50 h durchgeführt. Am Ende
15 des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wird ersichtlich, daß die Pulvermischung näherungsweise
20 folgende Zusammensetzung aufweist:

1. nanokristallines Mg
2. nanokristallines MgB_2
3. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur
25 als amorpher Untergrund erkennbar
4. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1%.

Der Volumenanteil von Mg ist im Vergleich zur geringeren
30 Mahldauer deutlich niedriger, der Anteil von MgB_2 deutlich höher.

Das erhaltene Pulver wird anschließend in einem Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Deutlich erkennbar ist auch hier
35 eine exotherme Reaktion, die von der Bildung der MgB_2 -Phase

verursacht wird und bereits unterhalb von 873 K abgeschlossen ist. Da im unbehandelten Sekundärpulver bereits ein höherer Volumenanteil der MgB_2 -Phase vorliegt, ist die freiwerdende Energiemenge allerdings wesentlich geringer als bei Sekundärpulver nach 20 h Mahldauer. Die komplette Umwandlung in die MgB_2 -Phase wurde bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der Wärmebehandlung.

Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei entsteht nahezu phasenreines MgB_2 . Der Phasenanteil von MgB_2 liegt im Bereich von > 97 vol.%. Daneben liegen etwa 2 vol.% MgO und etwa 1 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

Die erzielte Dichte beträgt ca. 90% der theoretischen Dichte von MgB_2 . Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K bis 34,5 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 T auf und die Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h.

$H_{\text{irr}}(T) \sim 0,8 H_{\text{c2}}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{\text{irr}}(T) \sim 0,5 H_{\text{c2}}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

Beispiel 3

Handelsübliches kristallines Mg- und amorphes Borphpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von 1:2 (Atom-%) gemischt und in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

10

Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 100 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus
5 verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wird ersichtlich, daß die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

10

1. nanokristallines MgB_2
2. nanokristallines Wölframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1%

15 Der Volumenanteil von MgB_2 beträgt näherungsweise 98 %. Daneben liegen etwa 1 vol.% MgO und etwa 1 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

Das erhaltene Pulver wurde anschließend in einem Kalorimeter
20 mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Im Gegensatz zu den Sekundärpulvern, die 20 h und 50 h gemahlen wurden, war hier kein deutlicher Reaktionspeak erkennbar. Die vollständige Bildung der MgB_2 -Phase erfolgte also bereits im Mahlbecher.

25

Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei für 10 min. gehalten. Die erzielte Dichte ist
30 deutlich niedriger als bei den Beispielen 1 und 2 und beträgt ca. 60% der theoretischen Dichte von MgB_2 . Allerdings ist auch diese Probe nahezu phasenrein. Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K
35 bis 34,5 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 Tesla auf und

die Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h. $H_{irr}(T) \sim 0,8 H_{c2}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{irr}(T) \sim 0,5 H_{c2}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

5

Beispiel 4

Handelsübliches kristallines Mg-, kristallines Si- und amorphes Borpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von ($\text{Mg}_{100-x}\text{Si}_x$; $0 < x < 10$) 1:2 (B) (Atom-%) gemischt und in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 20 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wurde ersichtlich, dass die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

1. nanokristallines Mg und Si
2. Spuren von Mg(Si)
3. nanokristallines $\text{Mg}_{100-x}\text{Si}_x\text{B}_2$
4. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur als amorpher Untergrund erkennbar
5. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1 %.

Der Volumenanteil von Mg, Si und Mg(Si) ist etwa 3 mal so hoch wie der Volumenanteil von $\text{Mg}_{100-x}\text{Si}_x\text{B}_2$.

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

12

Das erhaltene Pulver wird anschließend in einem Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Deutlich erkennbar war eine starke exotherme Reaktion, die von der Bildung der

5 $Mg_{100-x}Si_xB_2$ -Phase verursacht wird und bereits unterhalb von 973 K abgeschlossen ist. Die komplette Umwandlung in die $Mg_{100-x}Si_xB_2$ -Phase wird bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der Wärmebehandlung.

10 Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei

15 entsteht nahezu phasenreines $Mg_{100-x}Si_xB_2$. Der Phasenanteil von $Mg_{100-x}Si_xB_2$ liegt im Bereich von > 96 vol.%. Daneben liegen etwa 3 vol.% MgO und etwa 1 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

Die erzielte Dichte beträgt ca. 85 % der theoretischen Dichte

20 von $Mg_{100-x}Si_xB_2$. Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 34 K bis 38 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm² bei 20 K und 1 Tesla auf und die

25 Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h. $H_{irr}(T) \sim 0,8 H_{c2}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{irr}(T) \sim 0,5 H_{c2}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

30 Beispiel 5

Handelsübliches kristallines Mg-, kristallines Fe- und amorphes Borpulver mit Teilchengrößen von einigen µm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von ($Mg_{100-x}Fe_x$;

35 $0 < x < 5$) 1:2 (B) (Atom-%) gemischt und in einer

Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10$ mm), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der
5 Mahlvorgang wird für die Dauer von 20 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie
10 wurde ersichtlich, dass die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

1. nanokristallines Mg Fe
2. Spuren von Mg(Fe)
- 15 3. nanokristallines $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$
4. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur als amorpher Untergrund erkennbar
6. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1%.

20 Der Volumenanteil von Mg, Fe und Mg(Fe) ist etwa 3 mal so hoch wie der Volumenanteil von $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$.

Das erhaltene Pulver wurde anschließend in einem Kalorimeter
25 mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Deutlich erkennbar war dabei eine starke exotherme Reaktion, die von der Bildung der $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ -Phase verursacht wird und bereits unterhalb von 973 K abgeschlossen ist. Die komplette Umwandlung in die
30 $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ -Phase wurde bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der Wärmebehandlung.

Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei
35 einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck

WQ 02/072501

PCT/DE02/00905

14

werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei entsteht nahezu phasenreines $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$. Der Phasenanteil von $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ liegt im Bereich von > 96 vol.%. Daneben liegen etwa 3 vol.% MgO und etwa 0,3 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

5

Die erzielte Dichte beträgt ca. 85 % der theoretischen Dichte von $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$. Die Korngröße der supraleitenden $\text{Mg}_{100-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K bis 35 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 Tesla auf und die Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h. $H_{\text{irr}}(T) \sim 0,8 H_{\text{c2}}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{\text{irr}}(T) \sim 0,5 H_{\text{c2}}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

10

15

Beispiel 6

Handelsübliches kristallines Mg-, kristallines Cu- und amorphes Borpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von $(\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x; 0 < x < 2)$ 1:2 (B) (Atom-%) gemischt und in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 20 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

30

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wurde ersichtlich, dass die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

35 1. nanokristallines Mg und Cu

2. Spuren von Mg(Cu)

3. nanokristallines $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$

4. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur als amorpher Untergrund erkennbar

5 7. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb, Volumenanteil in der Größenordnung 1%.

Der Volumenanteil von Mg, Cu und Mg(Cu) ist etwa 3 mal so hoch wie der Volumenanteil von $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$.

10

Das erhaltene Pulver wurde anschließend in einem Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Deutlich erkennbar war dabei eine starke exotherme Reaktion, die von der Bildung der $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$ -Phase verursacht wird und bereits unterhalb von 973 K abgeschlossen ist.

15

Die komplette Umwandlung in die $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$ -Phase wurde bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der Wärmebehandlung.

20

Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei entsteht nahezu phasenreines $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$. Der Phasenanteil von $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$ liegt im Bereich von > 96 vol.%. Daneben liegen etwa 3 vol.% MgO und etwa 0,3 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

25

30

Die erzielte Dichte beträgt ca. 85% der theoretischen Dichte von $\text{Mg}_{100-x}\text{Cu}_x\text{B}_2$. Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K bis 35 K. Das Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 Tesla auf und die

35

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

16

Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h. $H_{irr}(T) \sim 0,8 H_{c2}(T)$ im Gegensatz zu typischerweise $H_{irr}(T) \sim 0,5 H_{c2}(T)$ für konventionelle, untexturierte, gesinterte Massivproben.

5

Beispiel 7

Handelsübliches kristallines Mg-, kristallines Si-, kristallines Fe- und amorphes Borpulver mit Teilchengrößen von einigen μm werden unter Ar-Schutzgas in einem Wolframkarbid-Mahlbecher mit einem Volumen von 250 ml in einem Verhältnis von $(\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2; 0 < x < 5; 0 < y < 5)$ 1:2 (B) in Atom-% gemischt und in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Der Mahlvorgang erfolgt unter der Verwendung von 45 WC-Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), das Masseverhältnis von Kugeln zu Pulver beträgt 36 und die Geschwindigkeit der Planetenkugelmühle ist 250 U/min. Der Mahlvorgang wird für die Dauer von 20 h durchgeführt. Am Ende des Mahlvorgangs liegt ein Sekundärpulver vor, das aus verschiedenen nanokristallinen und amorphen Phasen besteht.

20

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wurde ersichtlich, dass die Pulvermischung näherungsweise folgende Zusammensetzung aufweist:

- 25 1. nanokristallines Mg, Si und Fe
2. Spuren von $\text{Mg}(\text{SiFe})$
3. nanokristallines $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$
4. amorphes Bor (unreagiertes Ausgangspulver), allerdings nur als amorpher Untergrund erkennbar
- 30 8. nanokristallines Wolframkarbid vom Mahlabrieb mit einem Volumenanteil in der Größenordnung 1 %.

Der Volumenanteil von Mg, Si, Fe und $\text{Mg}(\text{SiFe})$ ist etwa 3 mal so hoch wie der Volumenanteil von $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$.

35

Das erhaltene Pulver wurde anschließend in einem Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1173 K geheizt und diese Temperatur 10 min. gehalten. Deutlich erkennbar war dabei eine starke exotherme Reaktion, die von der Bildung der

5 $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$ -Phase verursacht wird und bereits unterhalb von 973 K abgeschlossen ist.

Die komplette Umwandlung in die $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$ -Phase wurde bestätigt durch Röntgendiffraktometrie nach der

10 Wärmebehandlung.

Zur Herstellung von massiven Formkörpern wird das unbehandelte Sekundärpulver mit einem Druck von 640 MPa bei einer Temperatur von 973 K oder einem Druck von 760 MPa und

15 einer Temperatur von 853 K verpreßt. Temperatur und Druck werden dabei jeweils für 10 min. gehalten. Auch dabei entsteht nahezu phasenreines $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$. Der Phasenanteil von $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Fe}_y\text{B}_2$ liegt im Bereich von > 96 vol.%. Daneben liegen etwa 3 vol.% MgO und etwa 0,3 vol.% WC-Mahlabrieb vor.

20 Die erzielte Dichte beträgt ca. 85 % der theoretischen Dichte von $\text{Mg}_{100-x}\text{Ca}_x\text{B}_2$. Die Korngröße der supraleitenden MgB_2 -Phase liegt im Bereich von 40 nm bis 100 nm. Die supraleitende Sprungtemperatur beträgt ca. 30 K bis 35 K. Das

25 Massivmaterial weist eine kritische Stromdichte von ca. 10^5 A/cm^2 bei 20 K und 1 Tesla auf und die Irreversibilitätslinie ist in Richtung höherer Felder verschoben, d.h. $H_{\text{irr}}(T) \sim 0,8 H_{\text{c2}}(T)$ im Gegensatz zu

typischerweise $H_{\text{irr}}(T) \sim 0,5 H_{\text{c2}}(T)$ für konventionelle,

30 untexturierte, gesinterte Massivproben.

WO 02/072501

18

PCT/DE02/00905

Patentansprüche

1. Pulver auf MgB_2 -Basis für die Herstellung von
5 Supraleitern, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver ein mechanisch legiertes Pulver ist, dessen Pulverteilchen eine mittlere Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und eine Substruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, besitzen.
10
2. Pulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Kristallgitter der Pulverteilchen die chemischen Elemente H, Li, Na, Be, Mg, B, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, O, P, As, Sb, Bi, F, Cl, La, Ce, Pr, Nd,
15 Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Ag, Cu, Au, Ni, Co, Pd, Pt, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os und/oder Ru enthalten sind.
3. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers nach Anspruch 1,
20 **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Pulvermischung, bestehend aus Mg-Pulverteilchen und B-Pulverteilchen, bis zum Erreichen einer mittleren Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und der Bildung einer Pulverteilchensubstruktur, bestehend aus nanokristallinen
25 Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, mittels mechanischem Legieren zerkleinert werden.
4. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers nach Anspruch 2,
30 **dadurch gekennzeichnet**, dass Mg-Pulverteilchen und Bor-Pulverteilchen und ein Zusatz von bis zu 20 Atomprozent Pulverteilchen der chemischen Elemente Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Ag, Cu, Au, Ni, Co, Pd, Pt, Sc, Y, Hf, Ti,
35 Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os und/oder Ru und/oder

- Pulverteilchen von Oxiden, Karbiden, Nitriden und/oder deren Mischkristalle bis zum Erreichen einer mittleren Teilchengröße von $d < 250 \mu\text{m}$ und der Bildung einer Pulverteilchensubstruktur, bestehend aus nanokristallinen Körnern in den Abmessungen $< 100 \text{ nm}$, mittels mechanischem Legieren zerkleinert werden.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mechanische Legieren unter Schutzgas oder in
- 10 Luft und/oder unter Anwesenheit der gasförmigen Elemente H, N, O und/oder F durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver nach dem mechanischen Legieren im Falle des
- 15 Vorliegens eines nur partiell legierten Pulvers einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Wärmebehandlung eine Temperatur gewählt wird, die
- 20 mindestens 200 K unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab liegt.
- 25 8. Verfahren zur Anwendung eines Pulvers nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver in vollständig oder nur partiell legierter Ausführung zur Herstellung von hochtemperatursupraleitenden
- 30 Massivkörpern verwendet wird, wobei das Pulver zu Massivkörpern verpresst und diese danach gesintert werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Falle des Einsatzes eines nur partiell legierten
- 35 Pulvers die Temperatur beim Verpressen mindestens 200 K

WO 02/072501

PCT/DE02/00905

20

unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab gewählt wird.

5 10. Verfahren zur Anwendung eines Pulvers nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver in vollständig oder nur partiell legierter Ausführung als Ausgangspulver für die Pulver-im-Rohr-Technologie zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitenden Drähten und
10 Bändern verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Falle des Einsatzes eines nur partiell legierten Pulvers die im Herstellungsprozess übliche
15 Wärmebehandlung zur Bildung der supraleitenden Phase bei einer Temperatur durchgeführt wird, die mindestens 200 K unterhalb der typischen Reaktionstemperatur herkömmlicher Pulver dieser Art mit Pulverteilchen mit einer Größe im Mikrometermaßstab liegt.

20 12. Verfahren nach den Ansprüchen 7, 9 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wärmebehandlung beziehungsweise das Verpressen bei Temperaturen zwischen 300°C und 900°C durchgeführt werden.

25 13. Verfahren zur Anwendung eines Pulvers nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver oder die daraus hergestellten Massivkörper als Ausgangs- oder Einsatzmaterial bei der Herstellung von Einkristallen,
30 Drähten und Bändern oder als Targetmaterial bei der Abscheidung von Schichten eingesetzt werden.

35